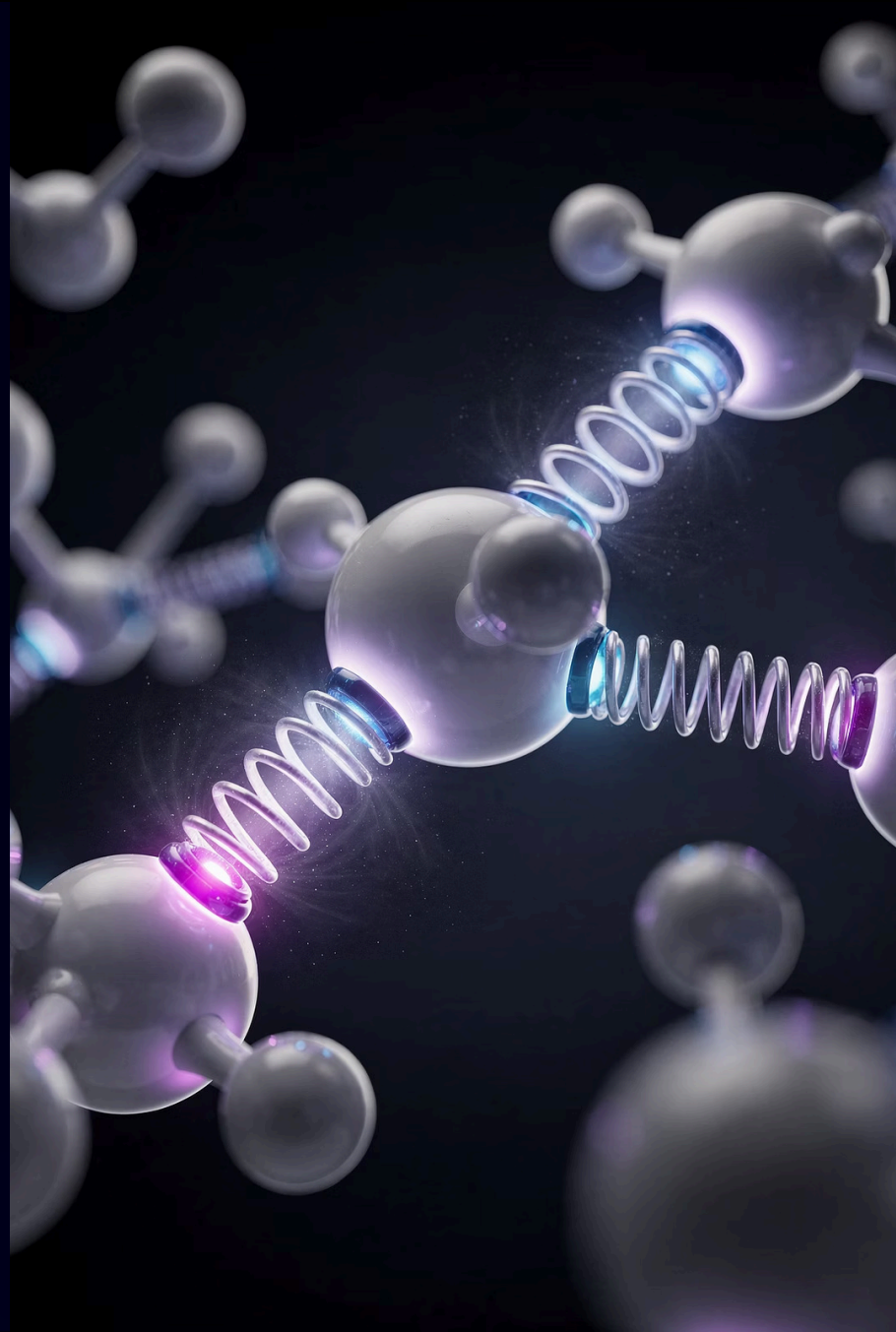
Maddenin Görünmez Alfabesi: İnfrared (IR) Spektroskopisi

Ders Sunumu

Teradigma



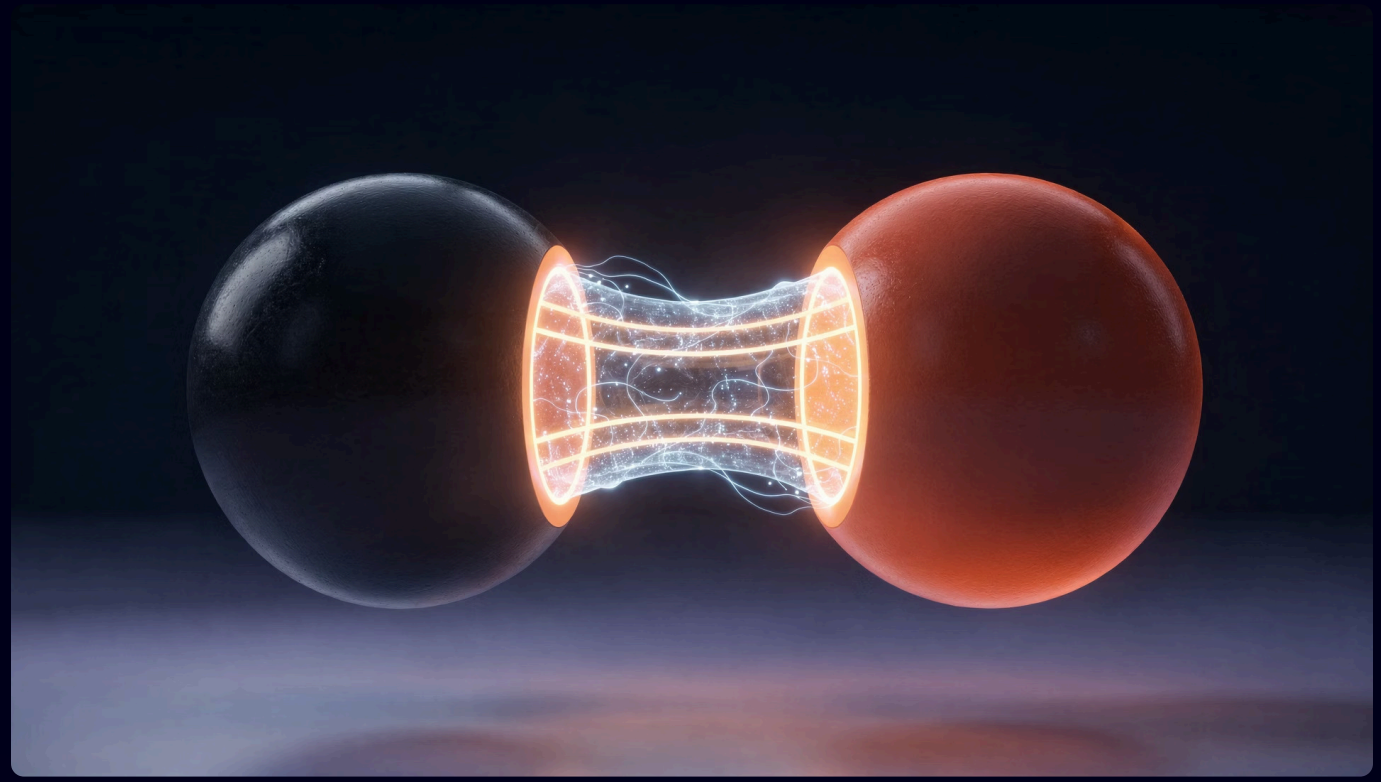
Kâinatın Titreşen Dili

Mikroskobik dünyaya inildiğinde, her bir atomun ve her bir bağın muazzam bir hareketlilik, şaşmaz bir ritim ve hassas bir frekans aralığında titreştiği görülmektedir.

Bu titreşimler rastgele bir gürültü yığını değil; belirli bir matematiksel nizama tabi tutulmuş evrensel bir "dil"dir.

> IR Spektroskopisi, bu gizli lisanı deşifre etmemize olanak tanıyan, maddenin iç sesini duymamızı sağlayan bir yöntem olarak insanlığın hizmetine sunulmuştur.

Standartlaşmanın Şahitliği



Bir karbon-oksijen çift bağı (C=O), evrenin neresinde olursa olsun, hangi molekülün içine yerleştirilirse yerleştirilsin, daima yaklaşık 1700 cm^{-1} frekans aralığında titreşmek üzere programlanmıştır.

Bu evrensel standartlaşma tesadüfle açıklanamaz; aksine maddenin matematiksel bir kesinlik ve nizam üzerine kurulu olduğunu göstermektedir.

> Eğer karbonil grubunun titreşimi standart olmasaydı, enzimler substratlarını tanıyamaz, hormonlar reseptörlerine bağlanamaz ve biyolojik iletişim çökerdi.

Elektromanyetik Spektrum ve Analitik Pencere

IR spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun 0.78 μm ile 1000 μm dalga boyu aralığını kapsar.

Orta Kızılötesi (Mid-IR)

Analitik kimyada kullanılan temel bölge: 4000–400 cm^{-1}

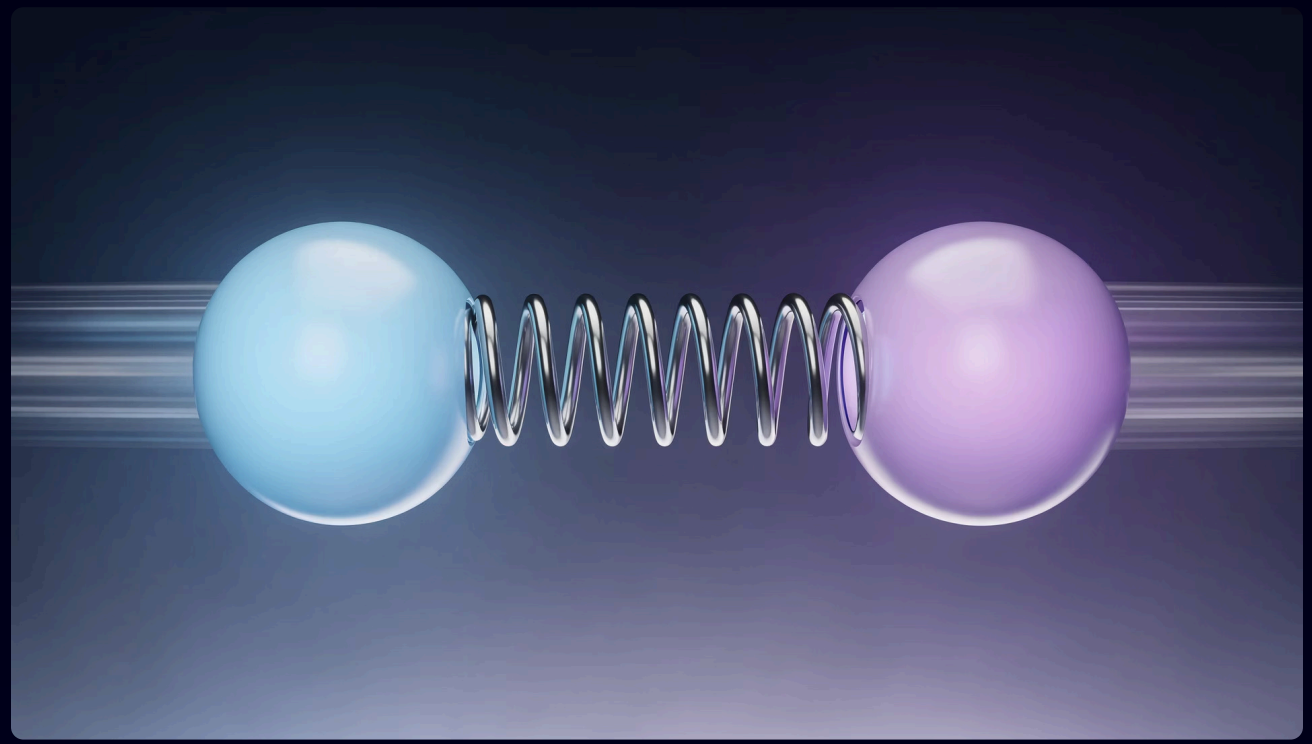
Temel Frekanslar

Bu bölge, moleküler titreşimlerin temel frekanslarına karşılık gelir

Belirleyici Faktörler

Moleküllerin kütleleri, bağ kuvvetleri ve geometrileri; soğurulan enerji seviyelerini belirler

Klasik Model: Harmonik Osilatör ve Hooke Yasası



Moleküler bağlar rijit çubuklar değil, esnek yaylar gibi davranan dinamik yapılardır.

İki atomlu bir sistemin doğal titreşim frekansı şu bağıntıyla ifade edilir:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- **ν**: Dalga sayısı cinsinden frekans (cm^{-1})
- **k**: Bağın kuvvet sabiti — bağın sertliğini temsil eder
- **μ**: İndirgenmiş kütle, μ = (m1 × m2) / (m1 + m2)

Bağ Kuvvetinin Frekansa Etkisi

Bağ kuvveti arttıkça yay sertleşir ve titreşim frekansı artar:

C≡C Üçlü Bağ

$k \approx 15 \times 10^5$ dyne/cm → yüksek frekans

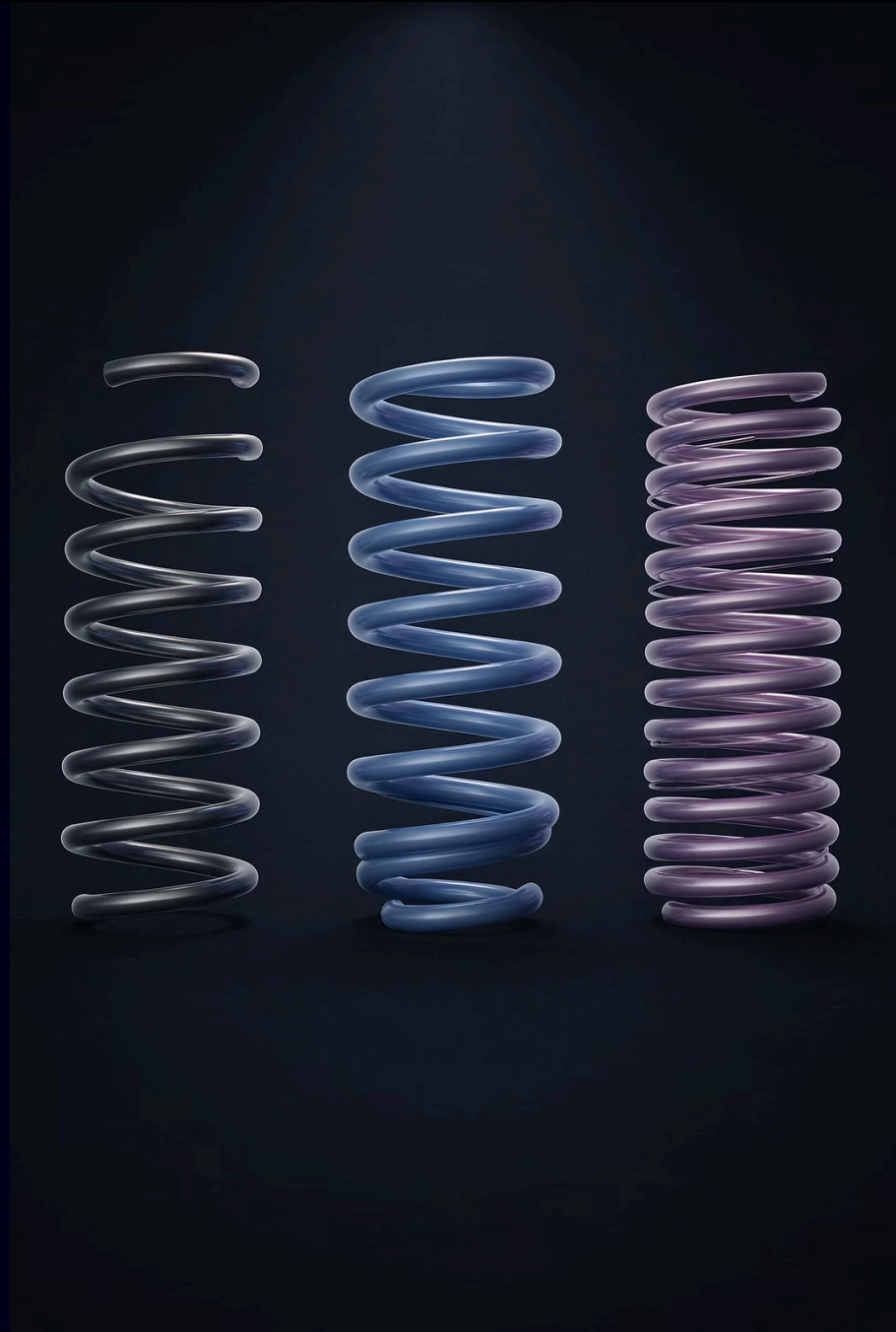
C=C Çift Bağ

$k \approx 10 \times 10^5$ dyne/cm → orta frekans

C-C Tekli Bağ

$k \approx 5 \times 10^5$ dyne/cm → düşük frekans

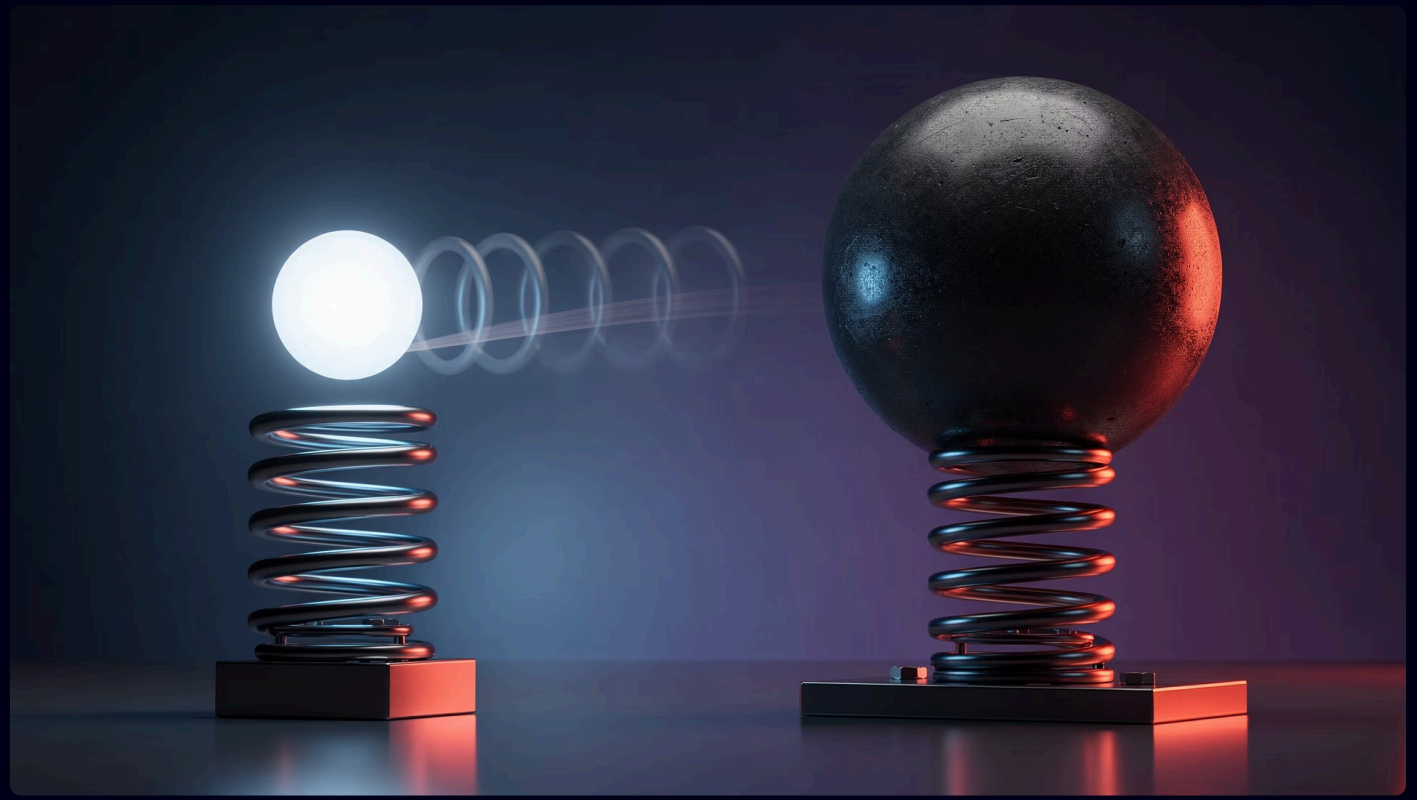
Bu fiziksel zorunluluk, spektroskopistlerin bağ türünü ayırt etmesini sağlayan temel parametredir.



Atomik Kütlenin Frekansa Etkisi

Atomların kütlesi arttıkça sistemin ataleti artar ve titreşim frekansı düşer:

> Bir karbon atomunun, dünyanın neresinde olursa olsun, aynı fiziksel şartlar altında aynı titreşimi sergilemesi; maddenin değişmez bir kanuna itaat ettirildiğini göstermektedir.



C-H Bağı

Hafif H atomu: ~3000 cm^{-1}

C-Cl Bağı

Ağır Cl atomu: 600–800 cm^{-1}

İzotop Etkisi ve "İnce Ayar"

Hidrojen (¹H), iki katı kütleye sahip izotopu Döteryum (²H, D) ile değiştirildiğinde bağ kuvvet sabiti (k) değişmez; yalnızca indirgenmiş kütle (μ) artar.

Teorik öngörü:

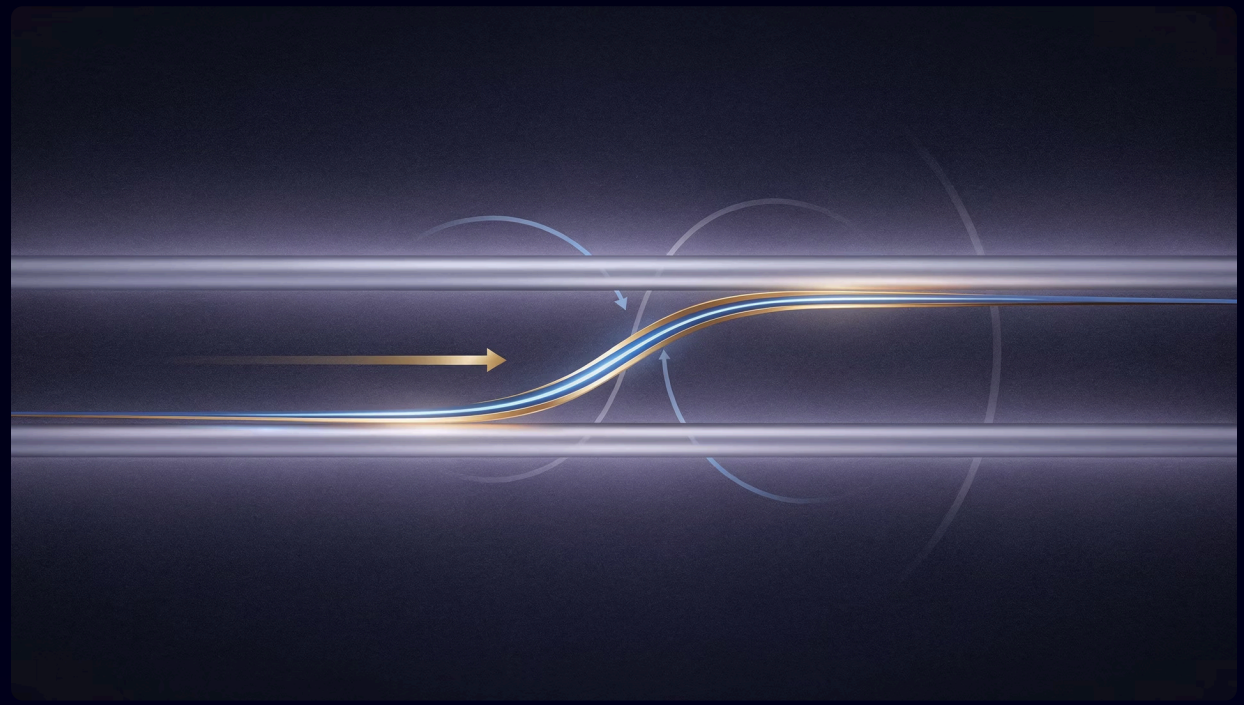
$$\frac{\nu(\text{C-H})}{\nu(\text{C-D})} \approx \sqrt{2} \approx 1.41$$

C-H Gerilmesi	C-D Gerilmesi
~3000 cm^{-1}	~2100–2200 cm^{-1}

Bu frekans kayması, reaksiyon mekanizmalarını aydınlatmak ve karmaşık moleküllerdeki spesifik hidrojen konumlarını belirlemek için kullanılır.

Kuantum Mekaniği: IR Aktivitesinin İki Koşulu

Bir molekülün IR radyasyonunu soğurabilmesi için iki temel şartın birlikte sağlanması gerekmektedir:



1

Frekans Uyumu (Rezonans)

Gelen fotonun enerjisi, iki titreşim enerji seviyesi arasındaki farka tam olarak eşit olmalıdır

2

Dipol Moment Değişimi

Titreşim sırasında molekülün elektrik dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir ($\partial\mu/\partial q \neq 0$)

Seçim Kuralları (Selection Rules): IR Aktif ve İnaktif Moleküller

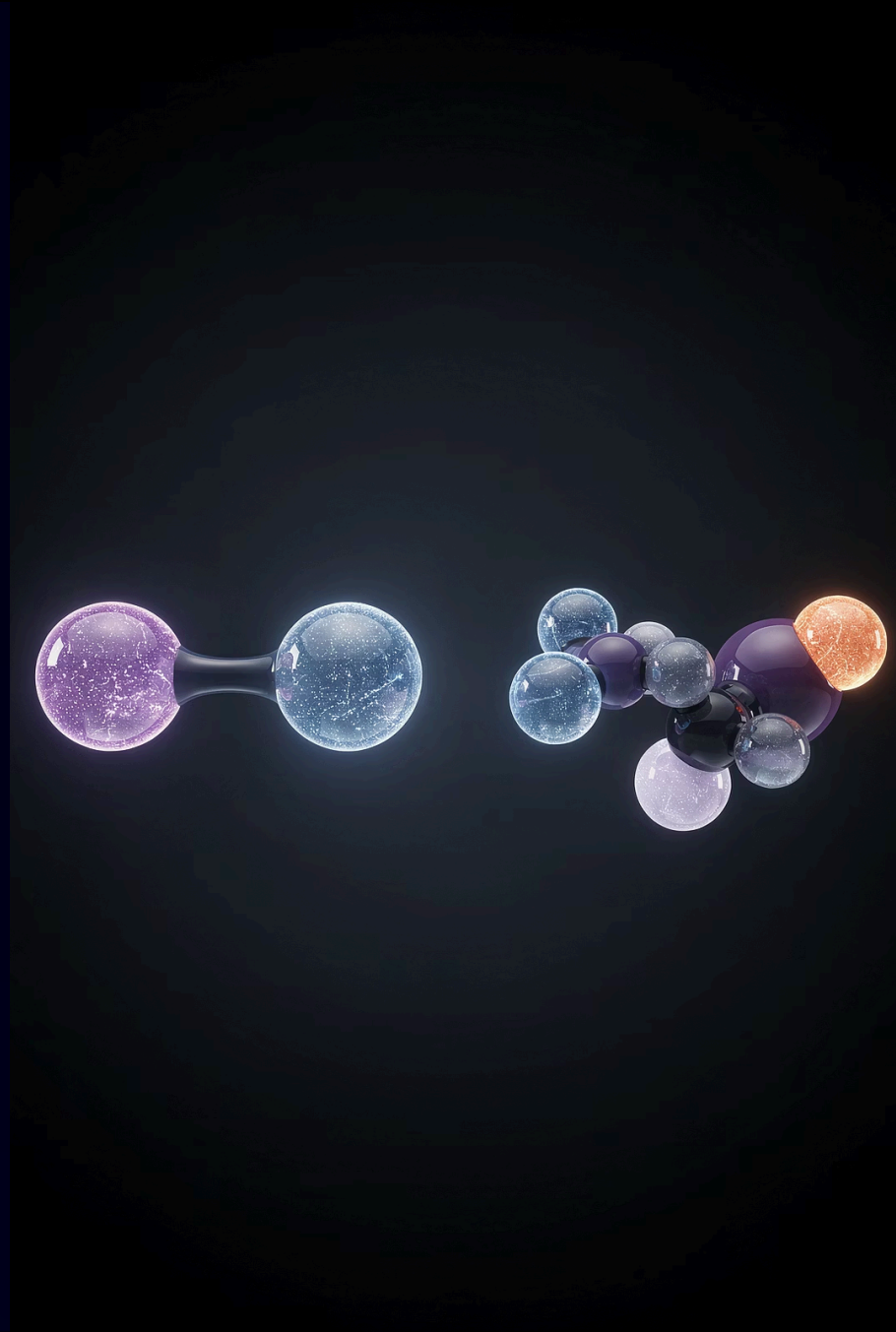
Homonükleer Diyatomikler

N2, O2, H2: Titreşim sırasında yük dağılımı simetrik kalır, dipol moment değişmez → IR inaktif, "sessiz"

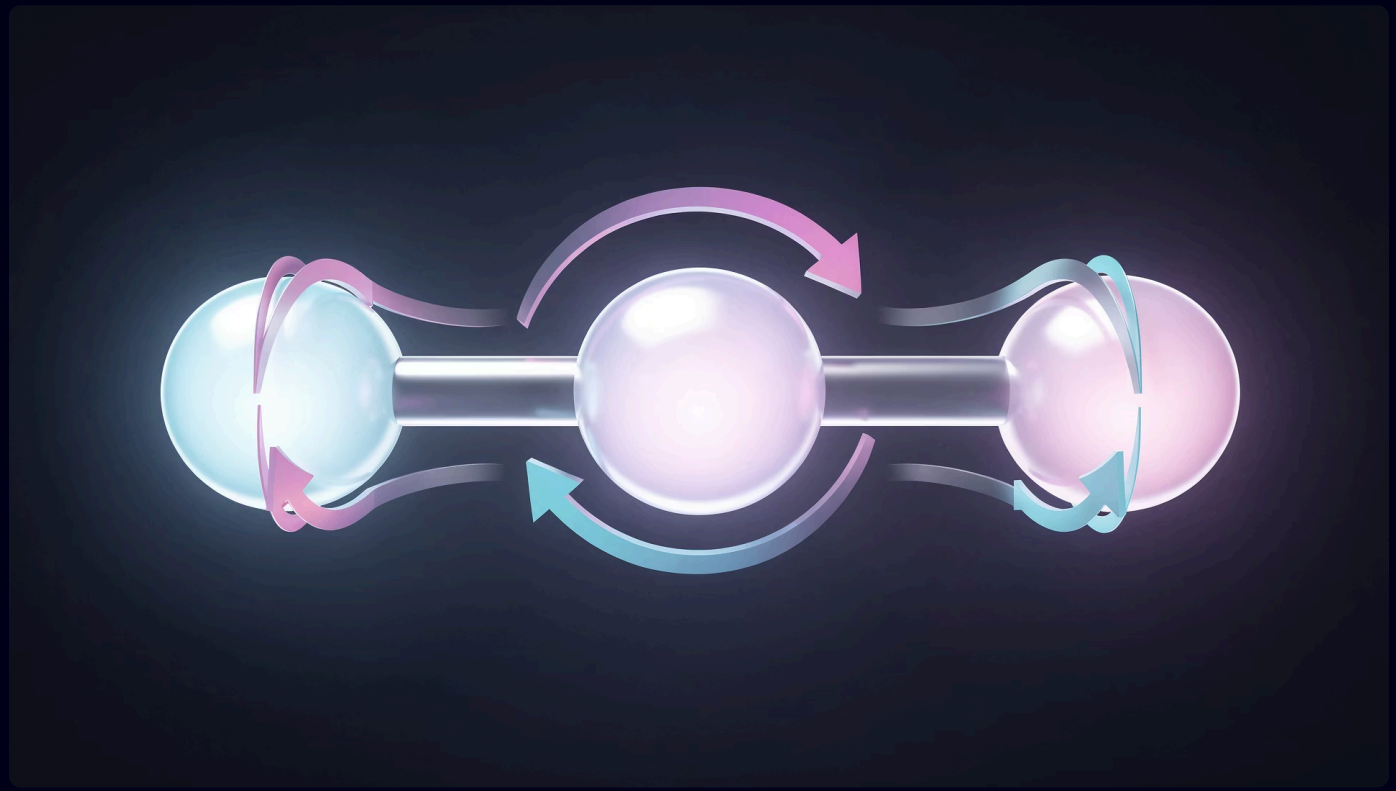
Heteronükleer Moleküller

HCl, H2O, CO2: Elektronegatiflik farkı veya moleküler geometri, titreşimde dipol moment değişimine neden olur → IR aktif

> Atmosferin %99'unu oluşturan N2 ve O2'nin IR inaktif olması; sera etkisinin, moleküler düzeydeki bu hassas Seçim Kuralları üzerine inşa edildiğini göstermektedir.



CO2 Molekülü: Seçim Kurallarının Atmosferik Sonucu



CO2 molekülünün üç titreşim modu farklı IR aktivitesi taşıyacak şekilde tasarlanmıştır:

Atmosferin ısı dengesi, moleküler simetri ve kuantum kuralları arasındaki bu hassas ayara bağlı kılınmıştır.

→ **Simetrik Gerilme Modu**

Dipol moment değişimi yok → IR inaktif

→ **Asimetrik Gerilme Modu**

Güçlü dipol moment değişimi → IR aktif

→ **Bükülme Modu**

Dipol moment değişimi var → IR aktif

Anharmoniklik ve Overtone Bantları

Gerçek moleküler bağlar ideal yaylar değildir; bu davranış **Anharmonik Osilatör (Morse Potansiyeli)** modeli ile açıklanır.

1 Eşit Olmayan Enerji Seviyeleri

Enerji seviyeleri eşit aralıklı değildir; kuantum sayısı arttıkça seviyeler birbirine yaklaşır

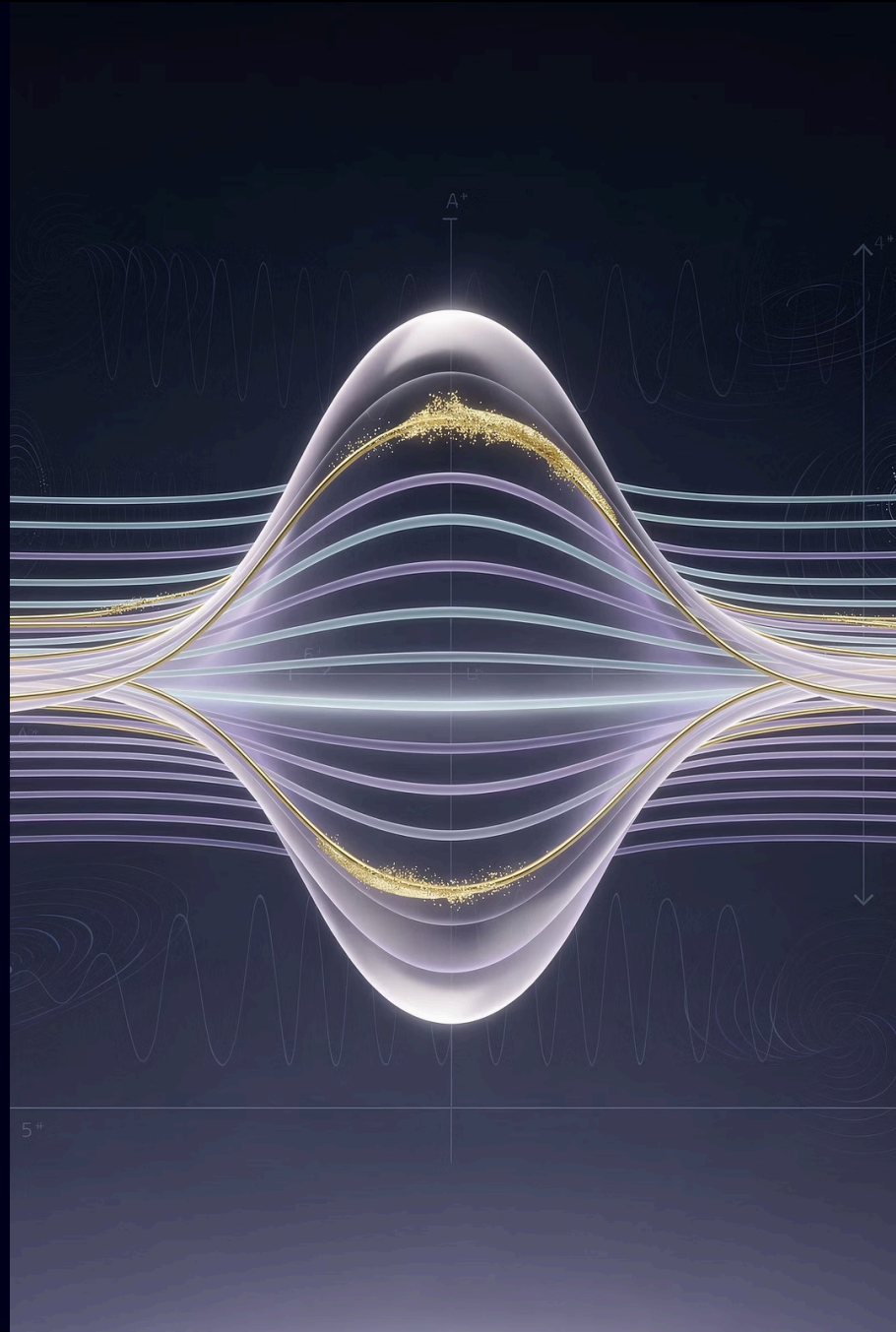
2 Gevşeyen Seçim Kuralı

$\Delta v = \pm 2, \pm 3$ geçişleri mümkün hale gelir → Overtone (Üst ton) bantları

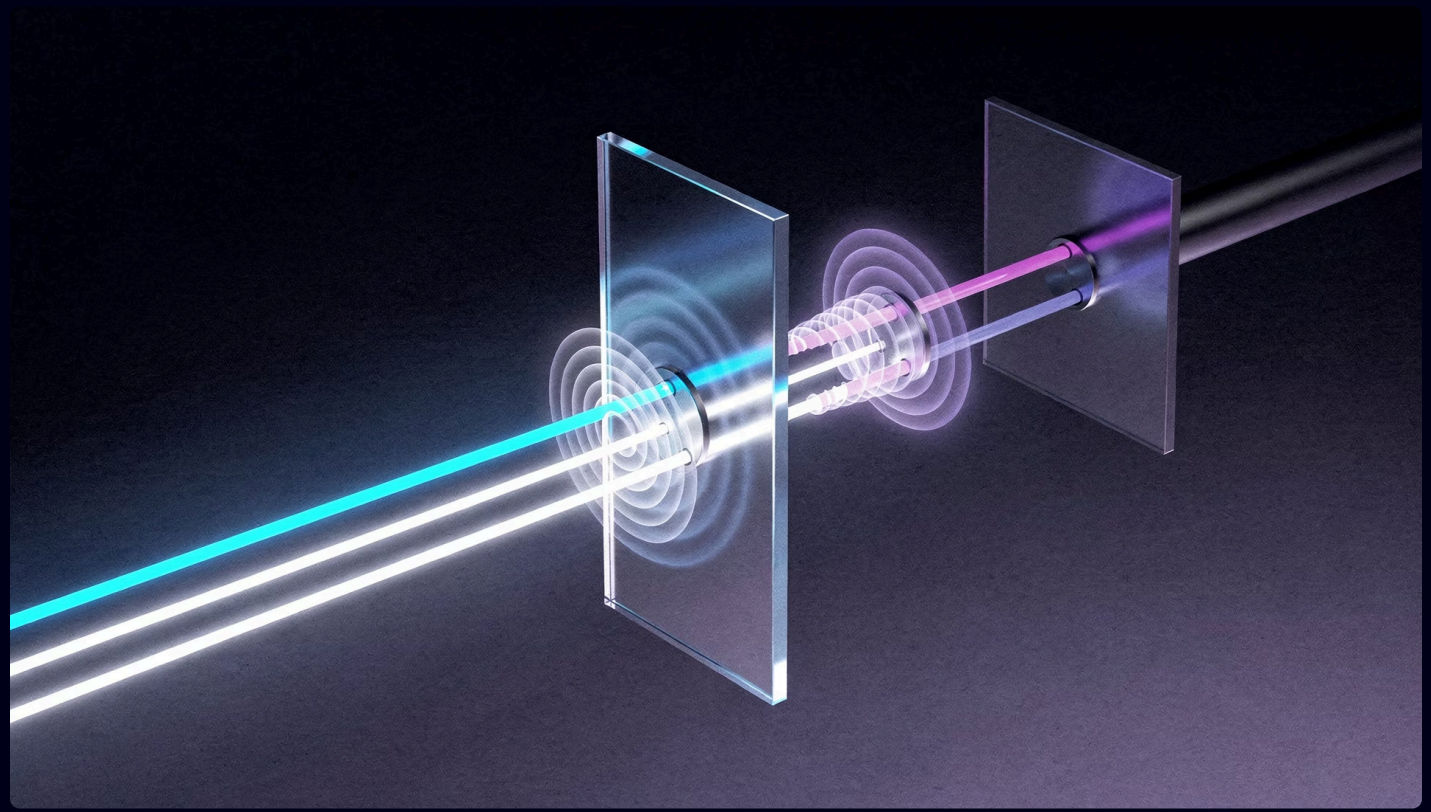
3 Modlar Arası Etkileşim

Farklı titreşim modları birbirini etkiler: Combination bantları ve Fermi rezonansı

Bu sapmalar, aromatik halkalardaki substitüsyon desenlerinin belirlenmesi gibi ileri analizlerde kullanılan zenginlikler sağlar.



FTIR Teknolojisi: Michelson İnterferometresi



Modern IR analizleri **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR)** spektrometreleri ile gerçekleştirilir.

Sistemin kalbinde Michelson İnterferometresi yer alır:

01

Işık Kaynağı

Işın bölücü (beamsplitter) ile sabit ve hareketli aynaya yönlendirilir

02

Girişim Oluşumu

Yansıyan ışınlar birleşerek yapıcı veya yıkıcı girişim oluşturur

03

İnterferogram

Zaman fonksiyonu olarak kaydedilen bu desene interferogram adı verilir

FTIR'ın Avantajı: Multiplex (Fellgett) Prensibi

Geleneksel dispersif cihazlarda dalga boyları sırayla taranır.

FTIR'da ise numune **tüm dalga boylarına aynı anda** maruz bırakılır:

Hız

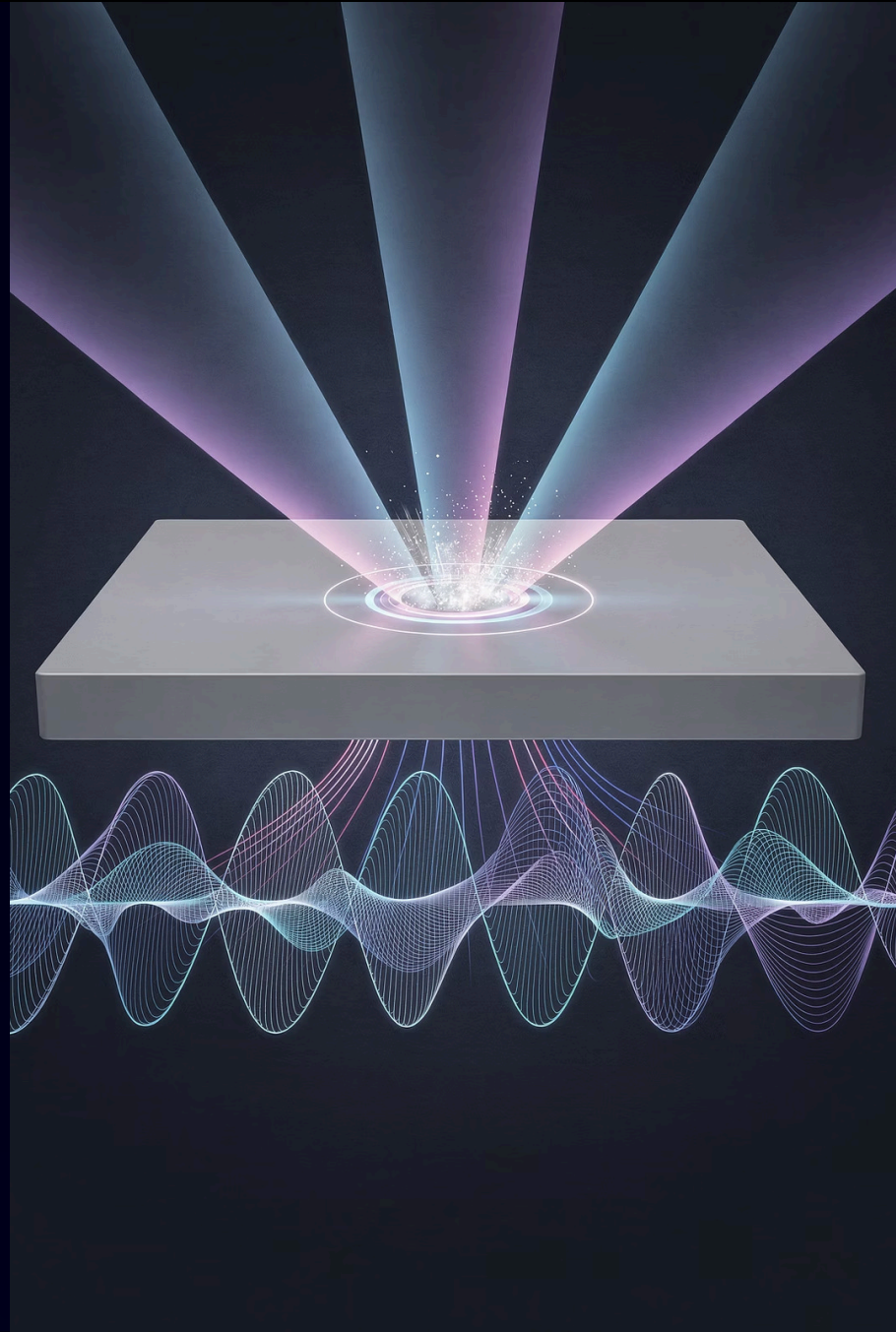
Tüm spektrum bir saniyeden kısa sürede ölçülebilir

Sinyal Kalitesi

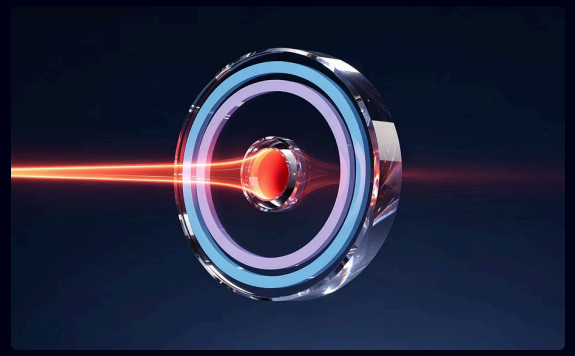
Çok yüksek sinyal/gürültü oranı elde edilir

Fourier Dönüşümü

Ham interferogram verisi anlamlı frekans spektrumuna dönüştürülür

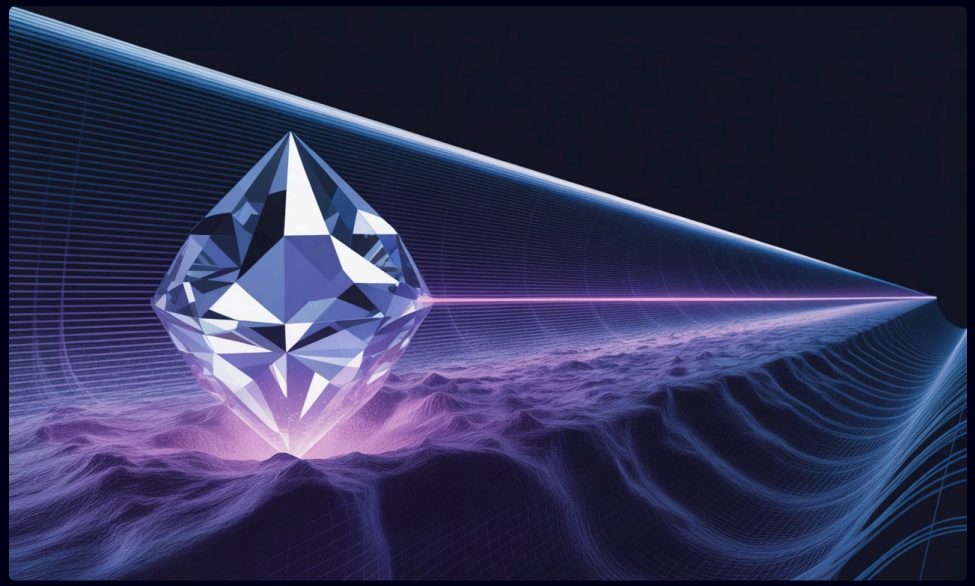


Örnekleme Teknikleri



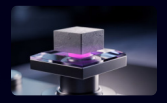
Transmisyon (Geçirim)

Işığın numunenin içinden geçmesi esasına dayanır; KBr peletleri veya sıvı hücreleri kullanılır



ATR (Azaltılmış Toplam Yansıma)

Günümüzde en yaygın kullanılan tekniktir; ışık elmas veya ZnSe kristalinden numune yüzeyine gönderilir; oluşan evanescent dalga birkaç mikron derinliğe nüfuz ederek soğurulur



ATR Avantajı

ATR'de numune hazırlama gerekmez; katı ve sıvılar doğrudan ölçülebilir

IR Spektrumunun İki Ana Bölgesi

IR spektrumu 4000–400 cm^{-1} aralığında iki temel bölgeye ayrılır:

Fonksiyonel Grup Bölgesi

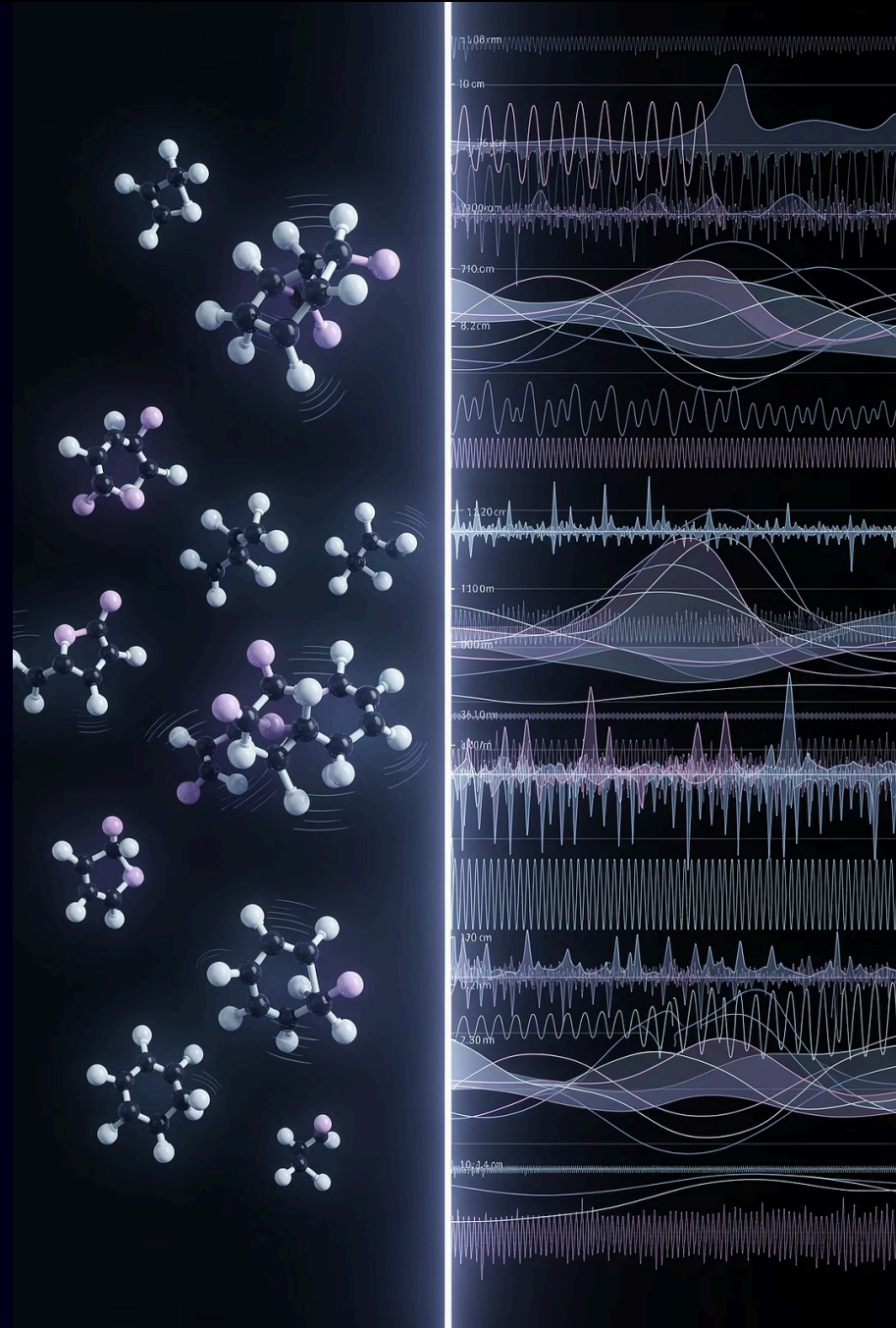
4000–1500 cm^{-1}

Molekülün temel yapı taşlarının karakteristik titreşimlerini içerir; tanımlayıcı bilgi bu bölgede yer alır

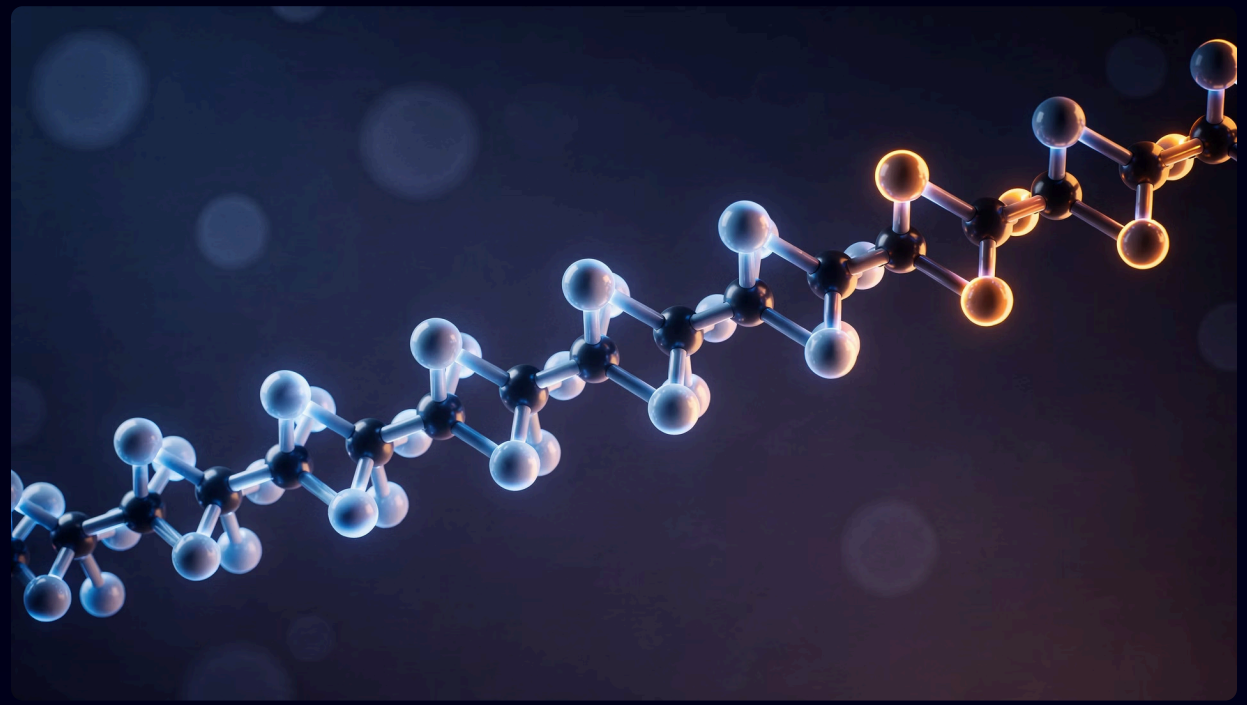
Parmak İzi Bölgesi

1500–400 cm^{-1}

Molekülün iskeletine özgü karmaşık titreşimleri içerir; her molekül için benzersizdir ve kimlik doğrulamada kullanılır



Hidrokarbonlar: Alkanlar ve 3000 cm^{-1} Sınırı



Alkanlar, doymuş sp^3 hibritleşmiş karbonun karakteristik titreşim aralığıyla tanınır:

C-H Gerilmesi

2850–2960 cm^{-1} (3000 cm^{-1} sınırının hemen altı)

CH2 Makaslama (Scissoring)

1450–1470 cm^{-1}

CH3 Şemsiye Modu

~1375 cm^{-1}

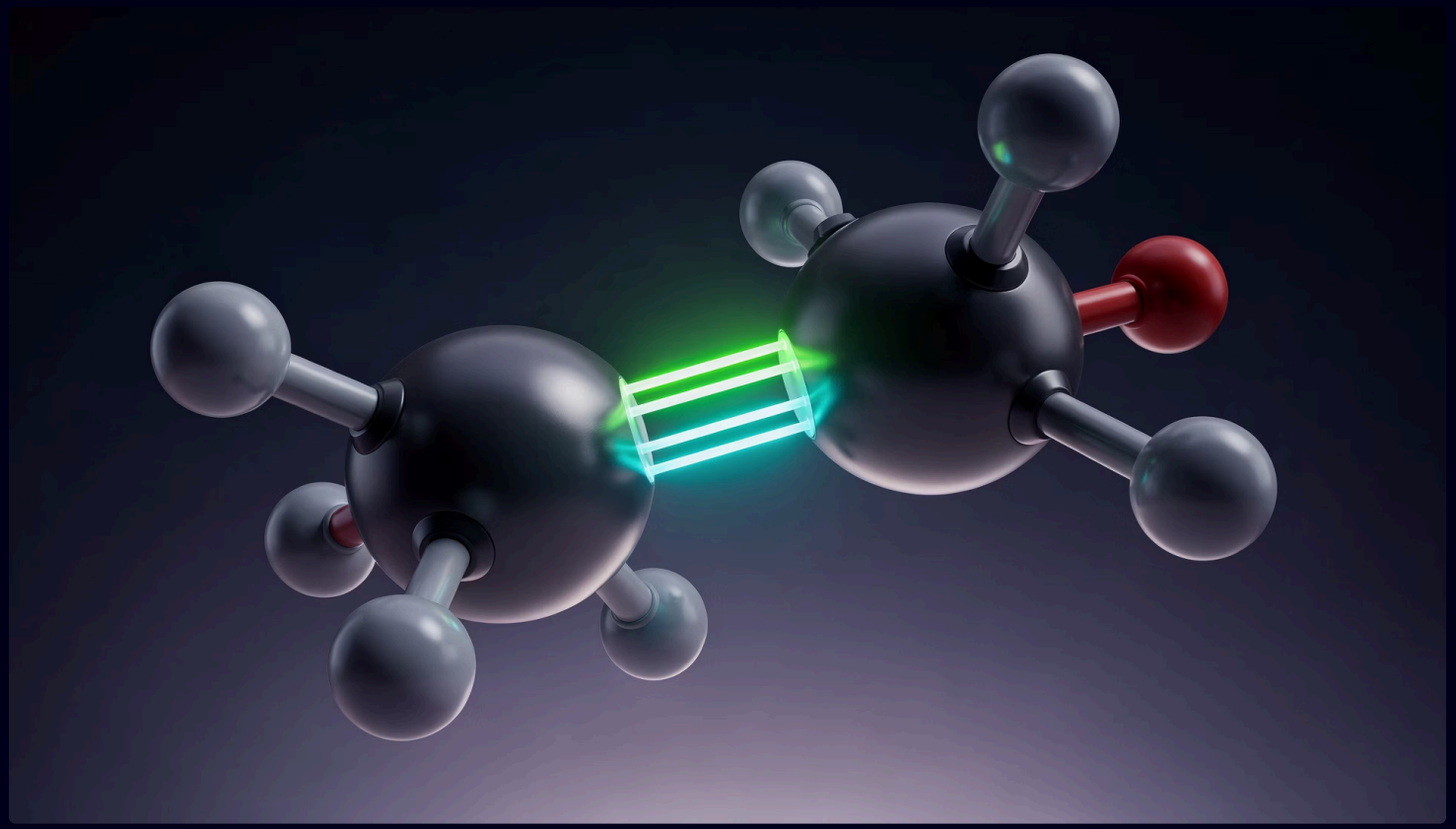
Hidrokarbonlar: Alkenler ve Alkinler

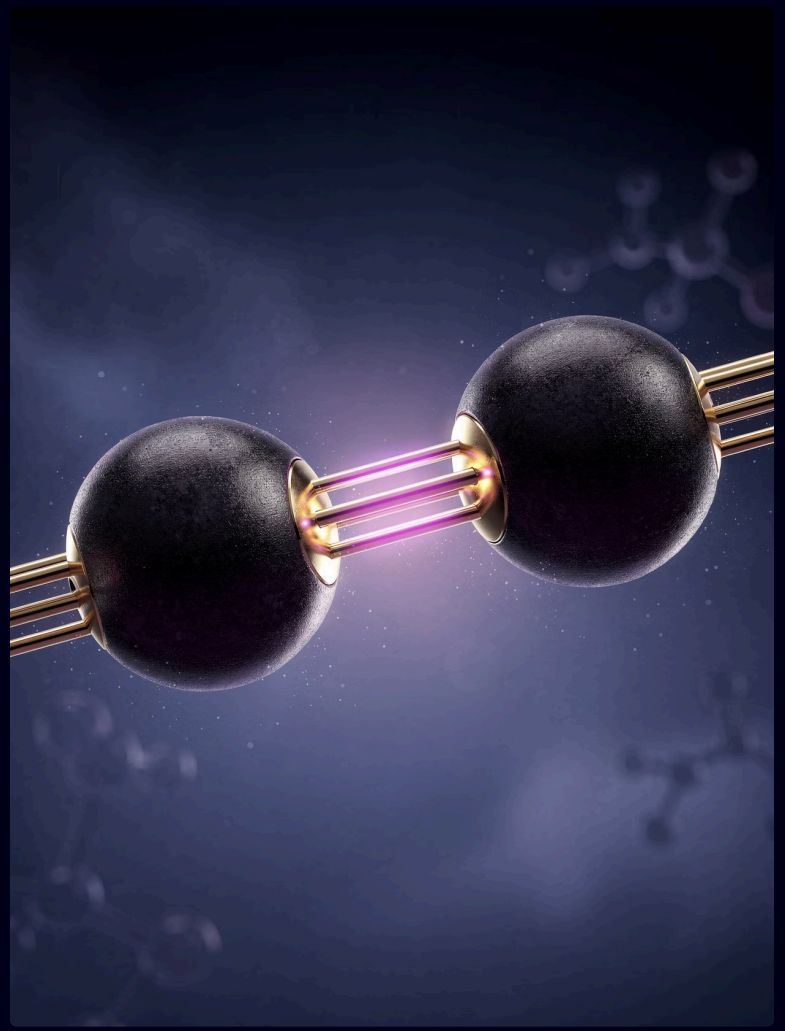
Alkenler

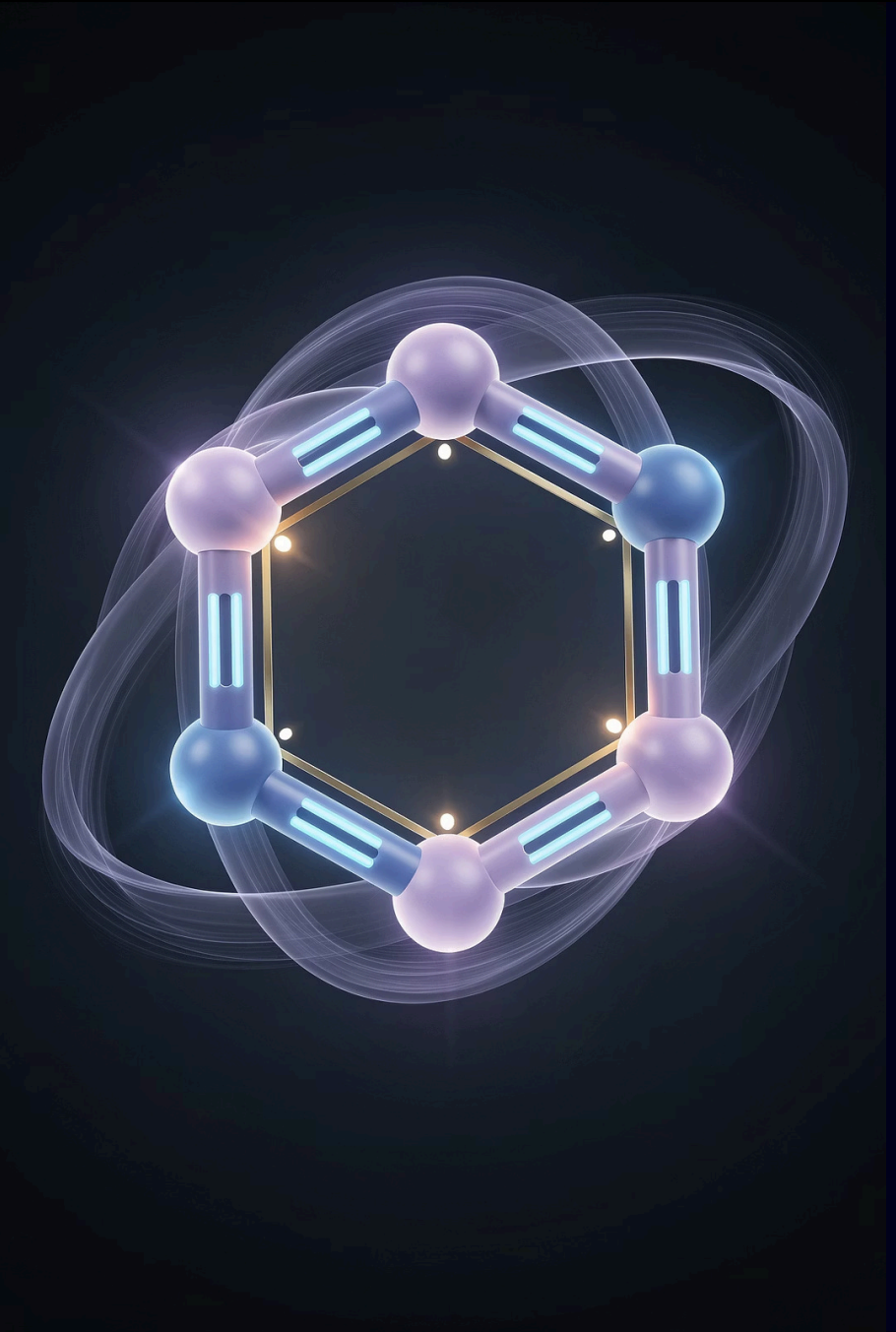
Vinilik =C-H gerilmesi 3010–3100 cm^{-1} (3000 cm^{-1} sınırının hemen üstü); C=C gerilmesi 1620–1680 cm^{-1}; simetrik trans-alkenlerde dipol moment değişimi olmadığı için C=C piki görülmeyebilir

Alkinler

Terminal ≡C-H gerilmesi ~3300 cm^{-1}'de keskin pik; C≡C üçlü bağ gerilmesi 2100–2260 cm^{-1}'de zayıf-orta şiddet; yüksek kuvvet sabiti frekansı yukarı taşımaktadır







Hidrokarbonlar: Aromatik Bileşikler

Aromatik C-H Gerilmeleri

Benzen halkasındaki C-H gerilmeleri: ~3030 cm^{-1}

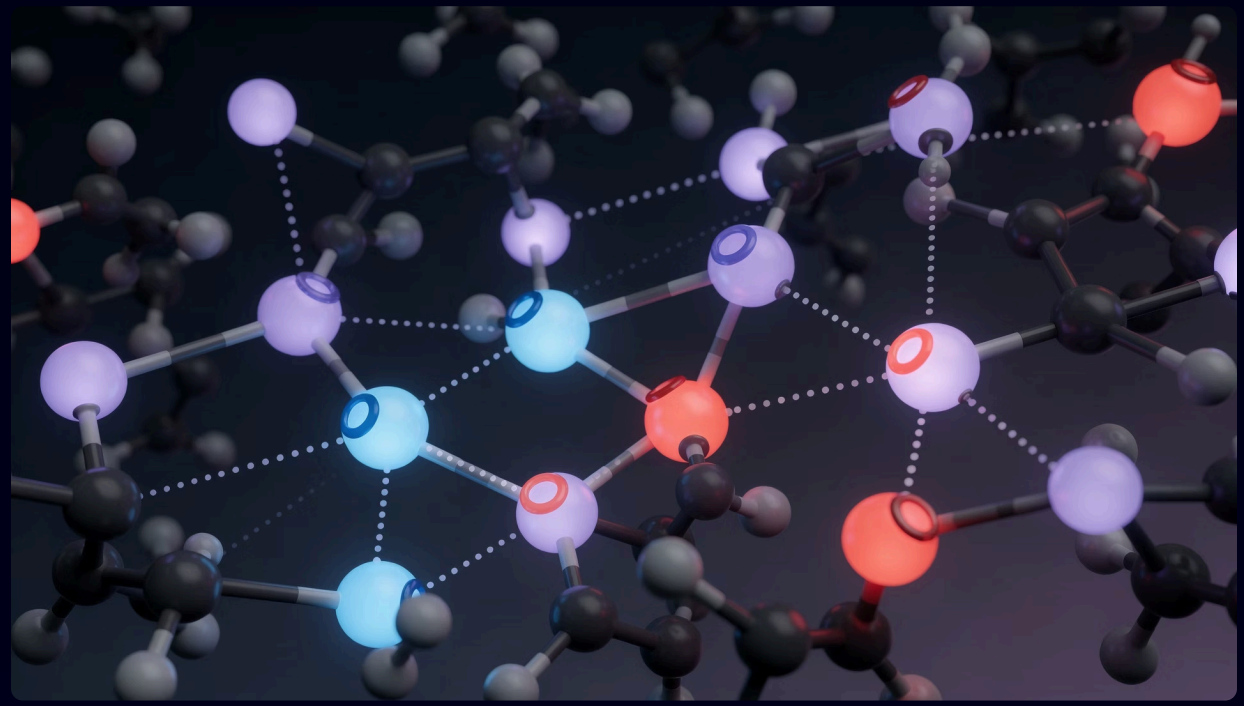
Halka İçi C=C Gerilmeleri

"Ring breathing": 1450–1600 cm^{-1} aralığında genellikle 2–4 adet pik

Substitüsyon Deseni

1660–2000 cm^{-1} aralığındaki zayıf overtone pikleri, halkanın substitüsyon desenini (orto, meta, para) belirlemede kullanılır

Oksijenli Gruplar: Alkoller, Fenoller ve Eterler



Alkoller / Fenoller (O-H)

Serbest O-H 3600–3650 cm^{-1}'de keskin; hidrojen bağı yapmış O-H 3200–3550 cm^{-1}'de çok geniş ve güçlü bant; C-O gerilmesi 1050–1200 cm^{-1}

Eterler (C-O-C)

O-H bandının yokluğu ve 1050–1250 cm^{-1}'de güçlü C-O gerilmesi ile karakterizedir; etanol ile dimetil eter aynı atomik içeriğe (C_2H_6O) sahip olmalarına rağmen O-H bandı farkı nedeniyle tamamen ayrı spektrumlar verir

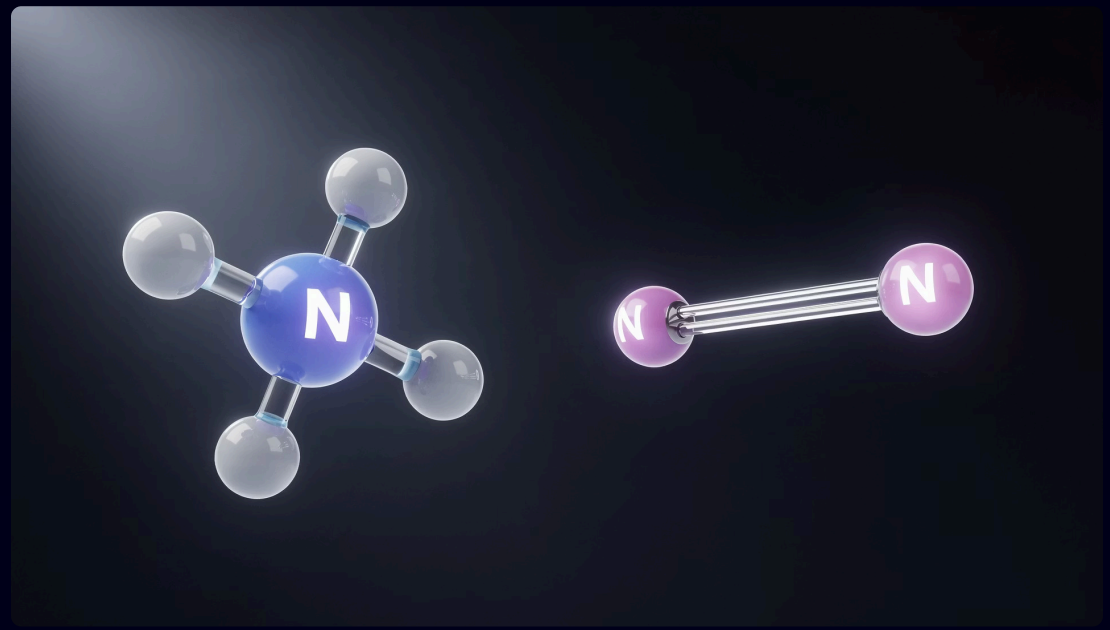
Karbonil Grubu: Spektrumun "Kralı"

C=O bağı, yüksek polaritesi nedeniyle çok güçlü dipol moment değişimi oluşturur ve 1650–1780 cm^{-1} aralığında çok şiddetli, keskin bir pik verir.

Frekansın kesin konumu elektronik etkilere bağlı olarak değişir:

1. **Amitler**
   1650–1690 cm^{-1} (rezonans bağı zayıflatır)
2. **Asitler**
   1710–1730 cm^{-1} (geniş O-H bandıyla birlikte)
3. **Ketonlar / Aldehitler**
   1710–1740 cm^{-1}
4. **Esterler**
   1735–1750 cm^{-1}
5. **Asit Klorürler / Anhidritler**
   ~1800 cm^{-1} (indüktif etki bağı güçlendirir)

Azotlu Gruplar



Aminler (N-H)

3300–3500 cm^{-1}'de orta şiddette; primer aminler (R-NH2) iki adet, sekonder aminler (R2NH) tek adet pik gösterir; tersiyer aminlerde bu bölgede pik yoktur

Nitriller (C≡N)

2210–2260 cm^{-1}'de keskin ve karakteristik pik; alkinlerle karışabilir ancak genellikle daha şiddetlidir

Nitro Grupları (NO2)

1500–1600 cm^{-1} (asimetrik) ve 1300–1390 cm^{-1} (simetrik) olmak üzere iki güçlü pik verir

Biyomoleküller: Proteinler ve Amid Bantları

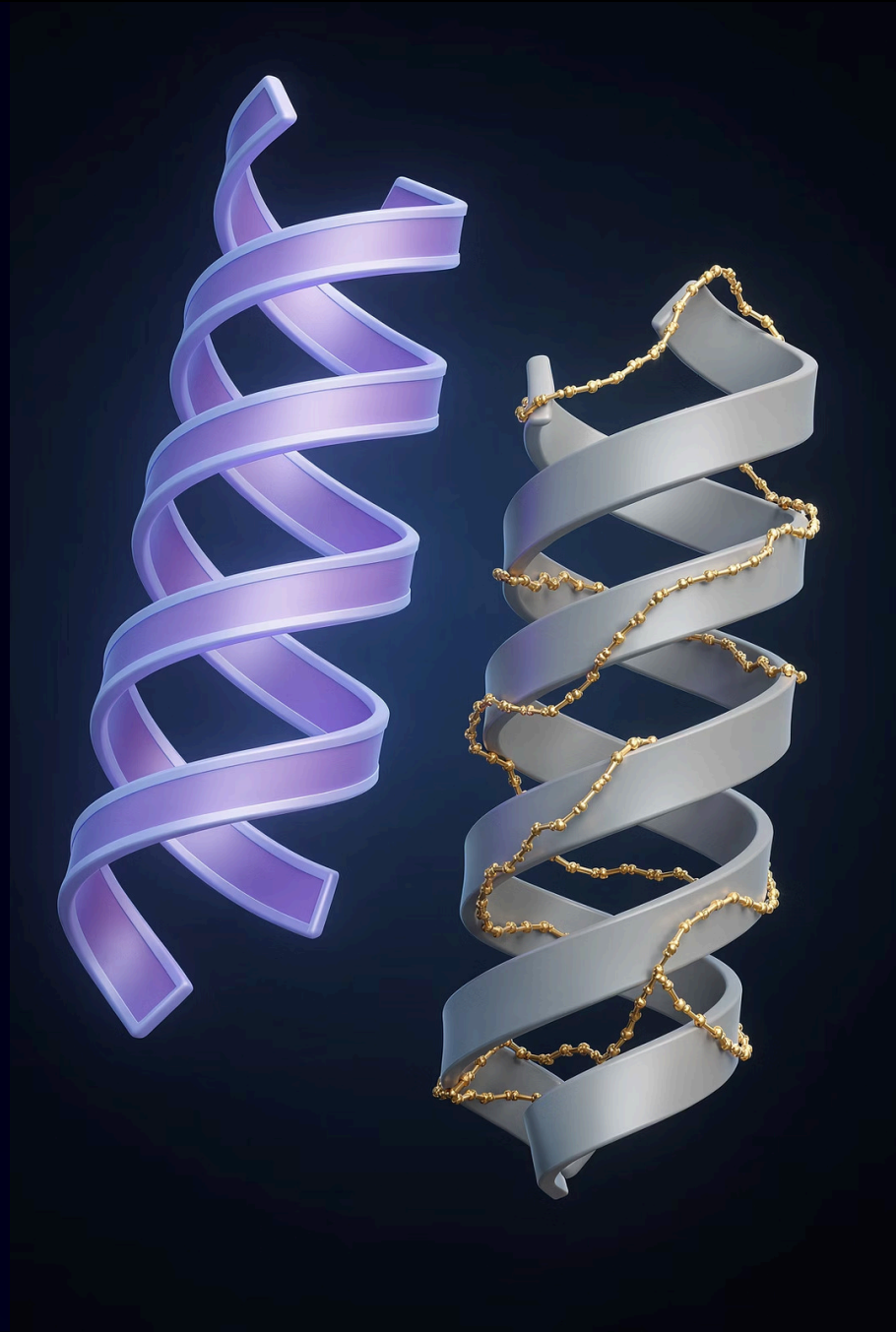
Peptit bağlarının titreşimleri, proteinin ikincil yapısı hakkında bilgi taşıyacak şekilde kodlanmıştır:

Amid I (1600–1700 cm^{-1})

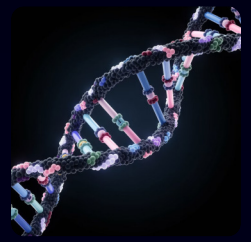
Temel olarak C=O gerilmesidir; alfa-heliks ~1650–1655 cm^{-1}, beta-yaprak ~1630–1640 cm^{-1} sinyali verir; protein katlanması çalışmalarının merkezindedir

Amid II (1510–1580 cm^{-1})

N-H bükülmesi ve C-N gerilmesinin karışımıdır

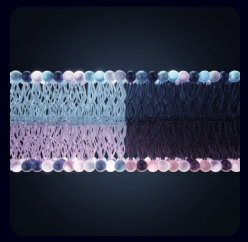


Biyomoleküller: DNA, RNA ve Lipitler



DNA / RNA

Fosfat omurgasının (PO_2^-) titreşimleri 1000–1250 cm^{-1}; bazların (A, T, G, C) karbonil ve halka titreşimleri 1500–1700 cm^{-1}; hidrojen bağlarının gücü ve hidrasyon durumu bu frekansları hassas biçimde etkiler



Lipitler

Hücre zarı lipitlerinin CH_2 gerilme modları (2800–3000 cm^{-1}), zarın akışkanlığını yansıtır; jel–sıvı kristal faz geçişleri sırasında bu piklerde belirgin kaymalar izlenir

İleri Teknoloji: AFM-IR (Nano-IR)

Geleneksel optik mikroskopta ışığın dalga boyundan küçük nesneleri ayırt etmek fiziksel olarak imkansızdı (Abbe kırınım sınırı).

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile birleştirilen IR spektroskopisi bu sınırı aşarak **10–20 nm çözünürlükte kimyasal haritalama** yapılmasını mümkün kılmıştır:

01

Lazer Tarama

Numune darbeli ayarlanabilir IR lazer ile taranır

02

Lokal Termal Genleşme

Işığı soğuran moleküller lokal termal genleşme yaşar

03

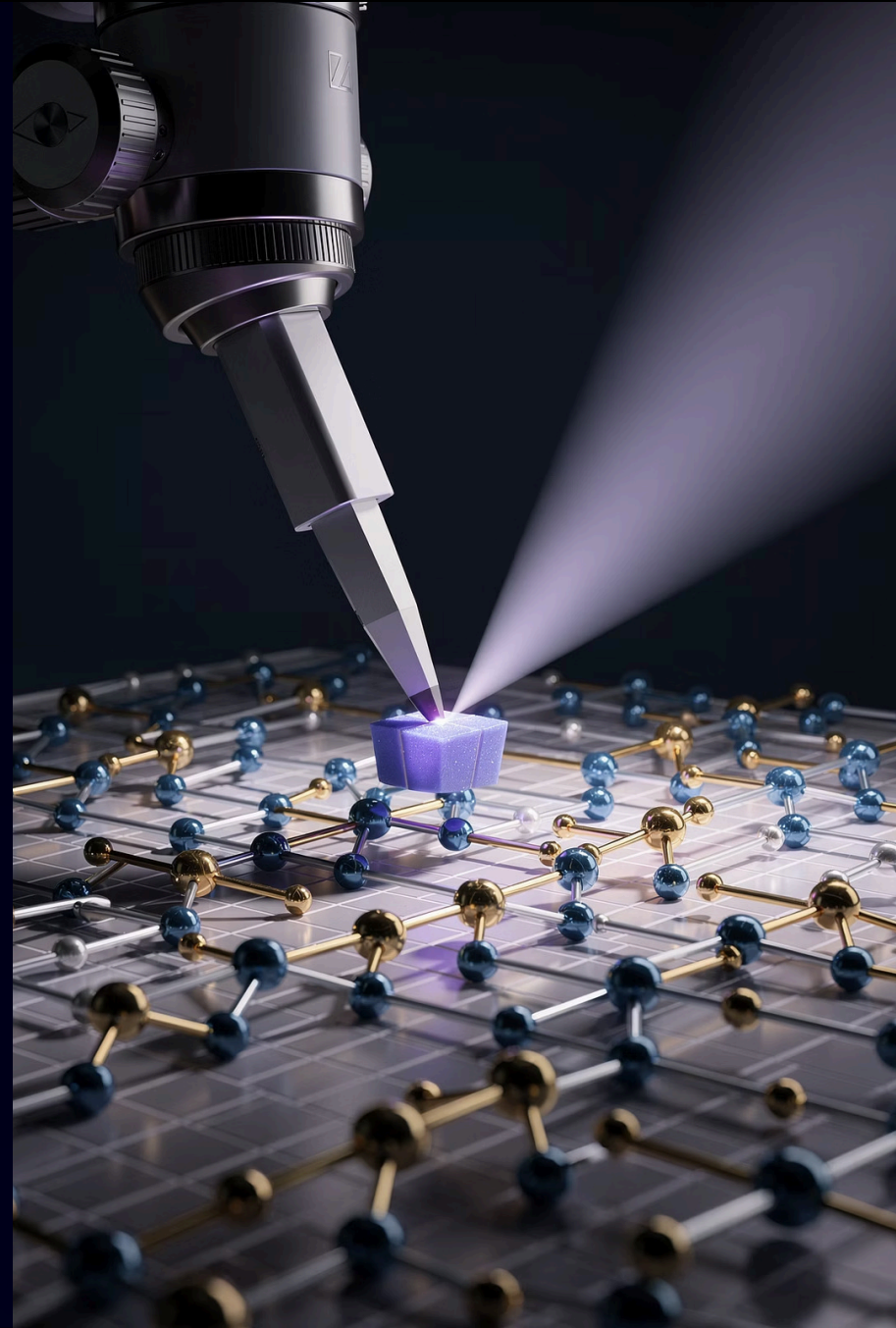
Mekanik Sinyal Kaydı

Temas halindeki AFM ucu bu genleşmeyi mekanik sinyal olarak kaydeder

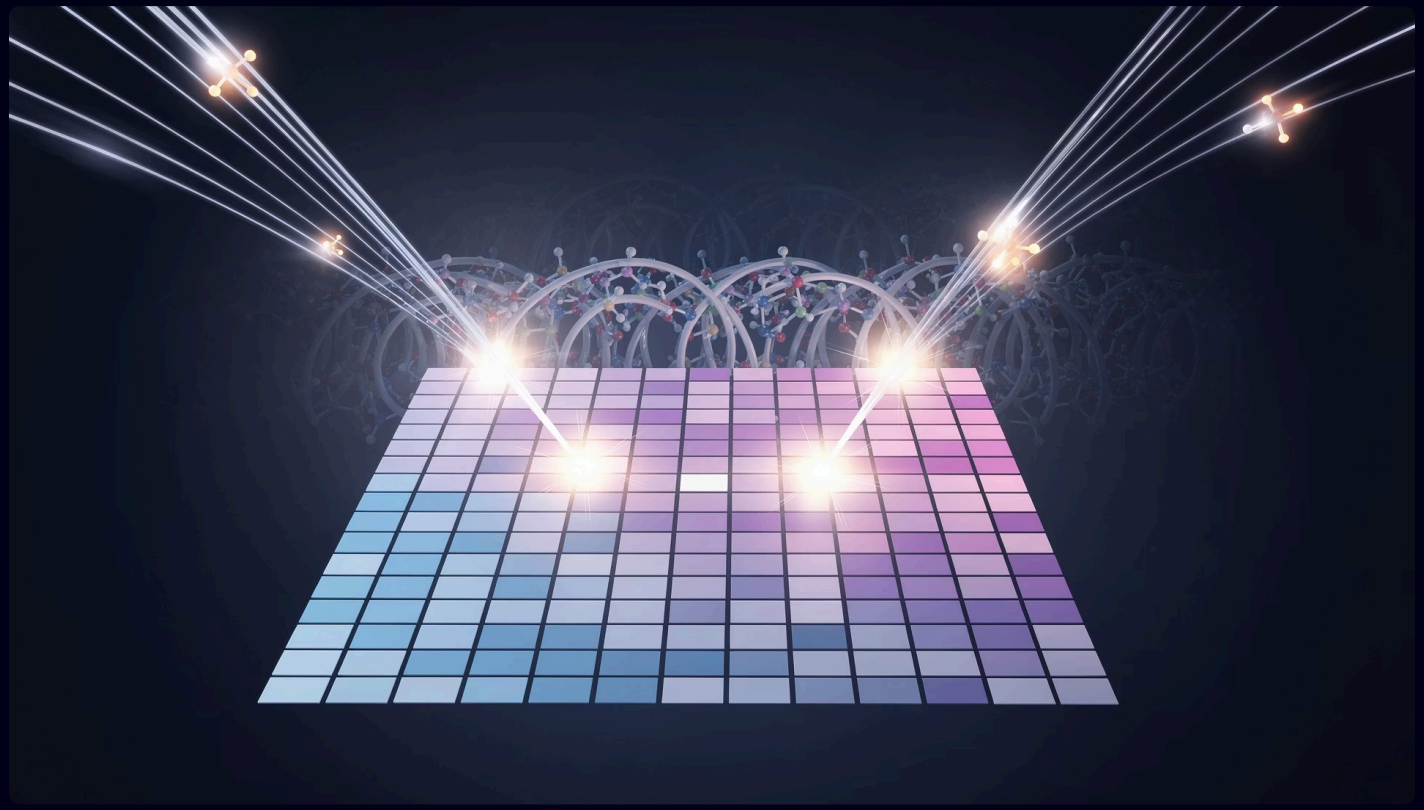
04

Kimyasal Haritalama

Tek bir virüsün, DNA ipliğinin veya amiloid fibrilinin kimyasal yapısı haritalanabilir



İleri Teknoloji: 2D-IR Spektroskopisi



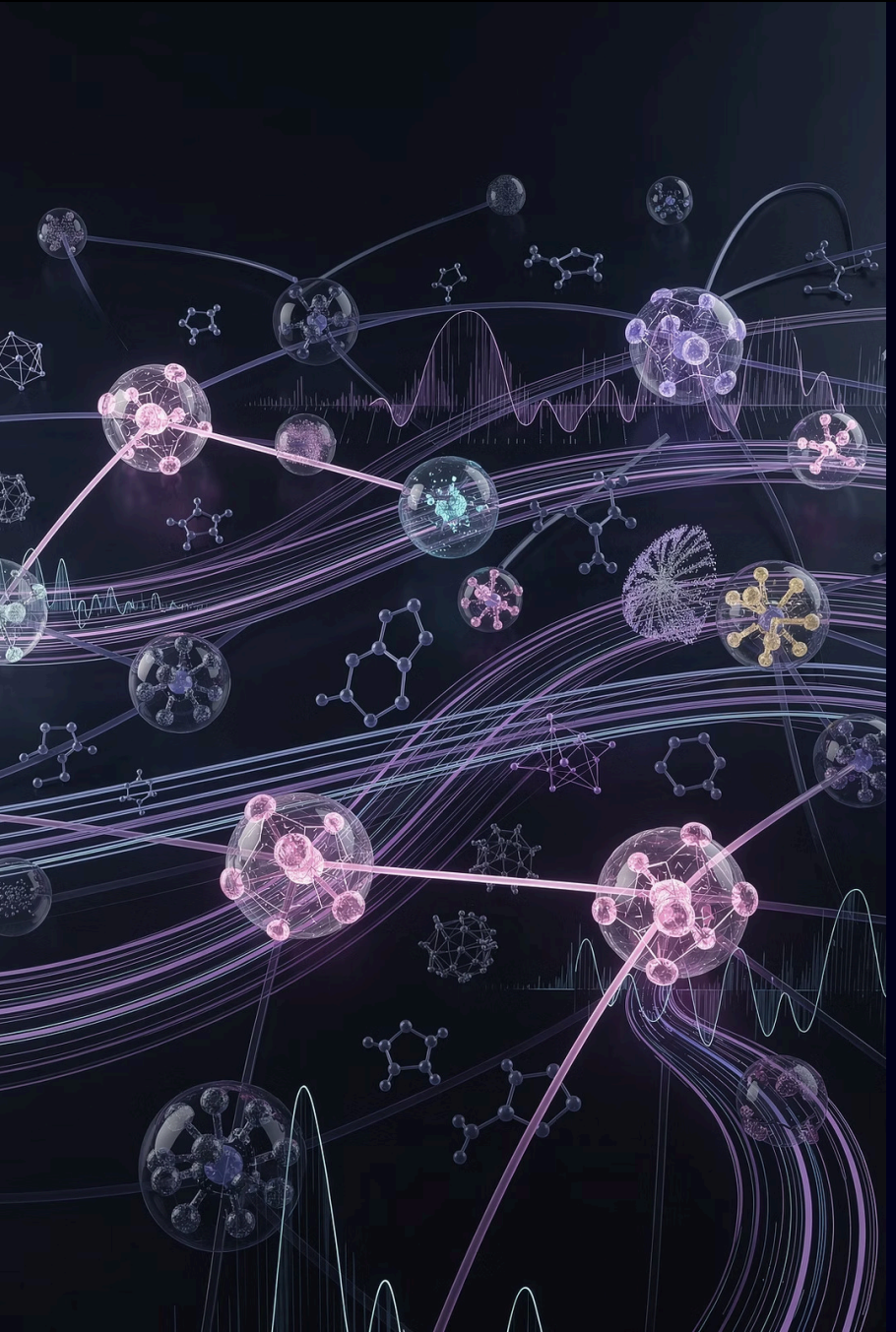
Femtosaniye (10^{-15} saniye) lazer darbeleri kullanılarak gerçekleştirilen İki Boyutlu IR spektroskopisi, moleküllerin "anlık fotoğrafları" yerine "videolarını" çeker:

Enerji Transferi İzleme

Titreşim modları arasındaki enerji transferi izlenir

Ultra-Hızlı Dinamikler

Bir enzimin kataliz sırasındaki hareketi veya proteinin katlanma süreci gibi ultra-hızlı dinamikler gözlemlenir



İleri Teknoloji: Yapay Zeka ve Derin Öğrenme

Karmaşık biyolojik numunelerin spektrumlarını yorumlamak insan kapasitesini zorlayabilir.

2020–2025 yılları arasında geliştirilen Derin Öğrenme algoritmaları ve Konvolüsyonel Sinir Ağları (CNN) bu alanda devrim yaratmıştır:

Doku Ayrımı

Kanserli doku ile sağlıklı doku ayrımı gerçekleştirilebilmektedir

Yüksek Doğruluk

FT-IR ve NMR verilerini birleştiren yapay sinir ağları, fonksiyonel grupları %93'ün üzerinde doğrulukla tahmin edebilmektedir

İzomerlerin Şahitliği: Hammadde ve Sanat Ayrımı

Etanol (CH_3CH_2OH) ve Dimetil Eter (CH_3OCH_3) atomik olarak birebir aynı içeriğe (C_2H_6O) sahiptir; "hammadde" tamamen özdeştir.

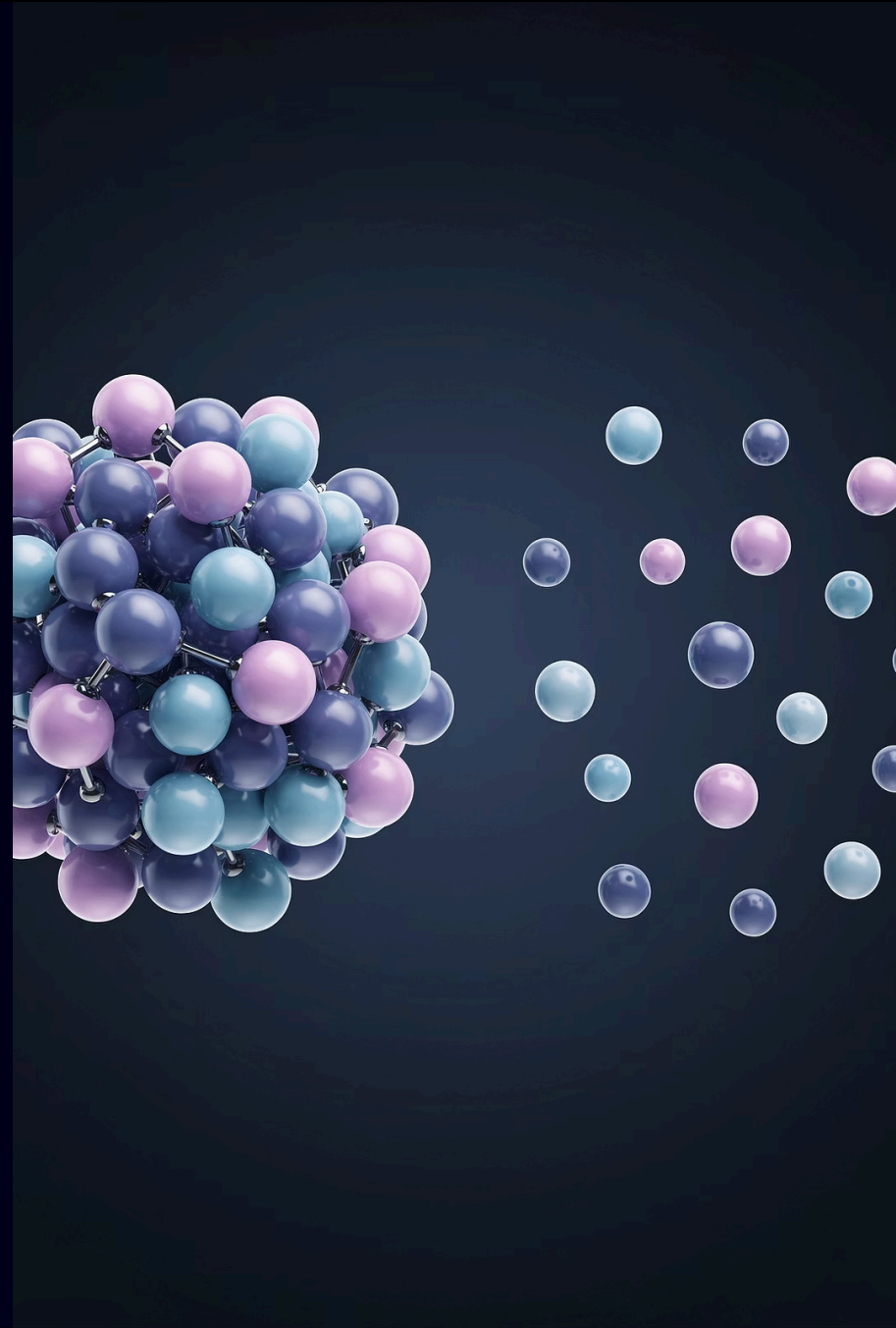
Ancak IR spektrumları dramatik biçimde ayrışmaktadır:

Etanol

3200–3600 cm^{-1}'de hidrojen bağından kaynaklanan çok geniş O-H bandı taşır; sıvıdır, suda çözünür, biyolojik sistemlerde aktiftir

Dimetil Eter

O-H bandından tamamen yoksundur; aynı koşullarda gazdır, anestezik etkisi taşır



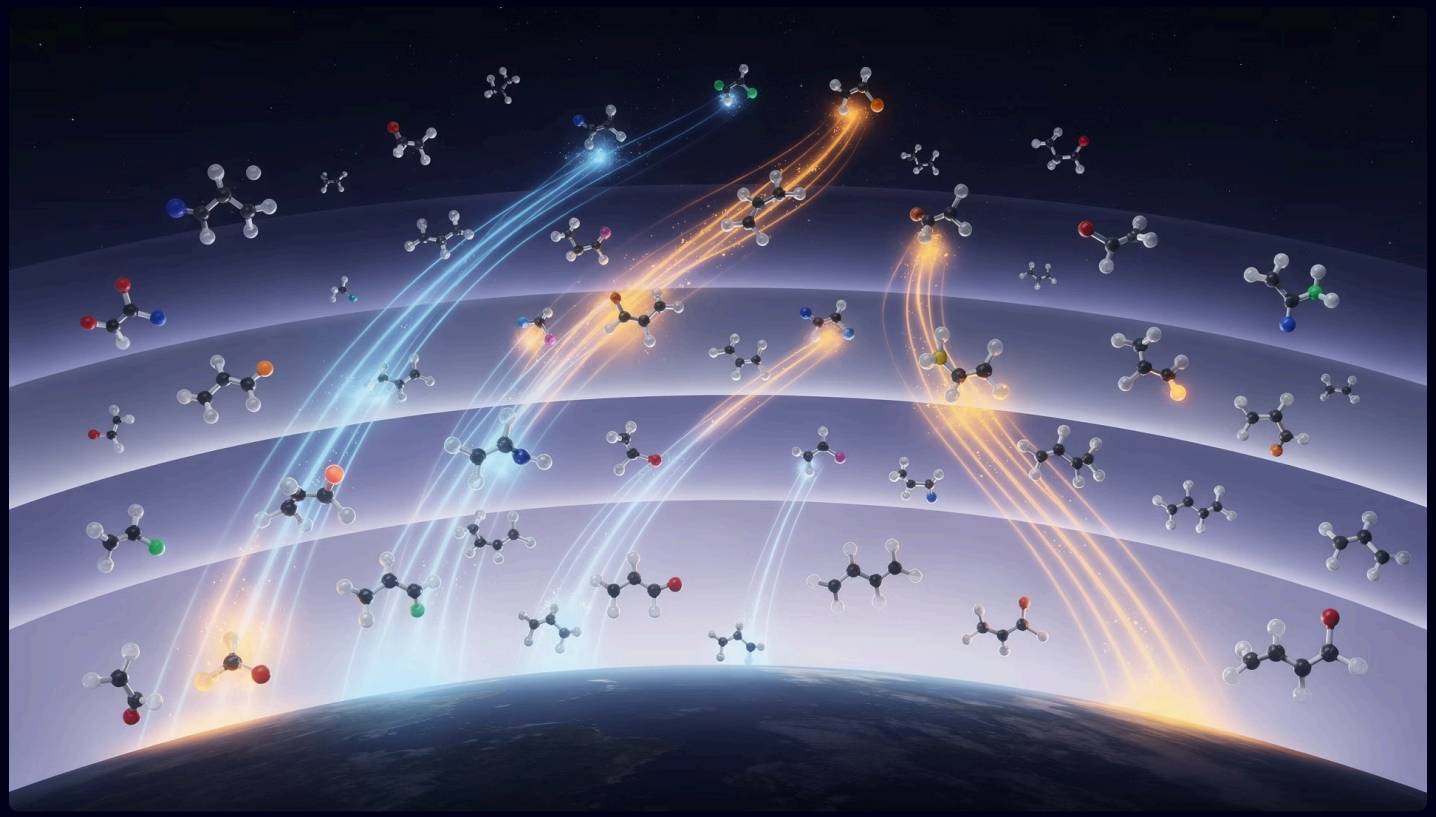
İzomerlerin Ontolojik Dersi

Aynı atomlara sahip iki molekülün tamamen zıt özelliklere sahip olması, belirleyicinin atomların zatı değil, onların konumlandırılış tasarımı olduğunu göstermektedir.

> Tıpkı aynı tuğlalarla hem bir hastane hem de bir hapishane inşa edilebilmesi gibi; binanın mahiyetini tuğlalar değil, mimarın projesi — yani ilim ve irade — belirler.

IR spektrumundaki bu farklar, atomların belirli bir plan dairesinde görevlendirildiğinin somut laboratuvar kanıtıdır.

Dipol Moment ve Atmosferik İnce Ayar



Simetrik moleküllerin "şeffaf", asimetrik moleküllerin "opak" kılınması; fiziksel yasaların yaşamı destekleyecek şekilde hassas bir ölçüyle tayin edildiğini ortaya koymaktadır.

IR İnaktif: N2 ve O2

Atmosferin %99'unu oluşturan N2 ve O2, IR inaktif oldukları için ısıyı tutmazlar; eğer tutsalardı dünya kavurucu sıcaklıkta olurdu

IR Aktif: CO2 ve H2O

Atmosferde yalnızca %0.04 oranında bulunan CO2 ve su buharı (H2O), yapısal asimetrileri sayesinde IR aktiftir; yeryüzünden yansıyan ısıyı yakalayarak yaşanabilir sıcaklığı sağlar

Dersin Sentezi: Titreşimden Hakikate

Bu derste işlenen her kavram, birbiriyle bağlantılı bir anlam zinciri oluşturmaktadır:

Hooke Yasası

Her bağ, kütlesi ve kuvvet sabitine göre şaşmaz bir frekansta titreşmek üzere programlanmıştır

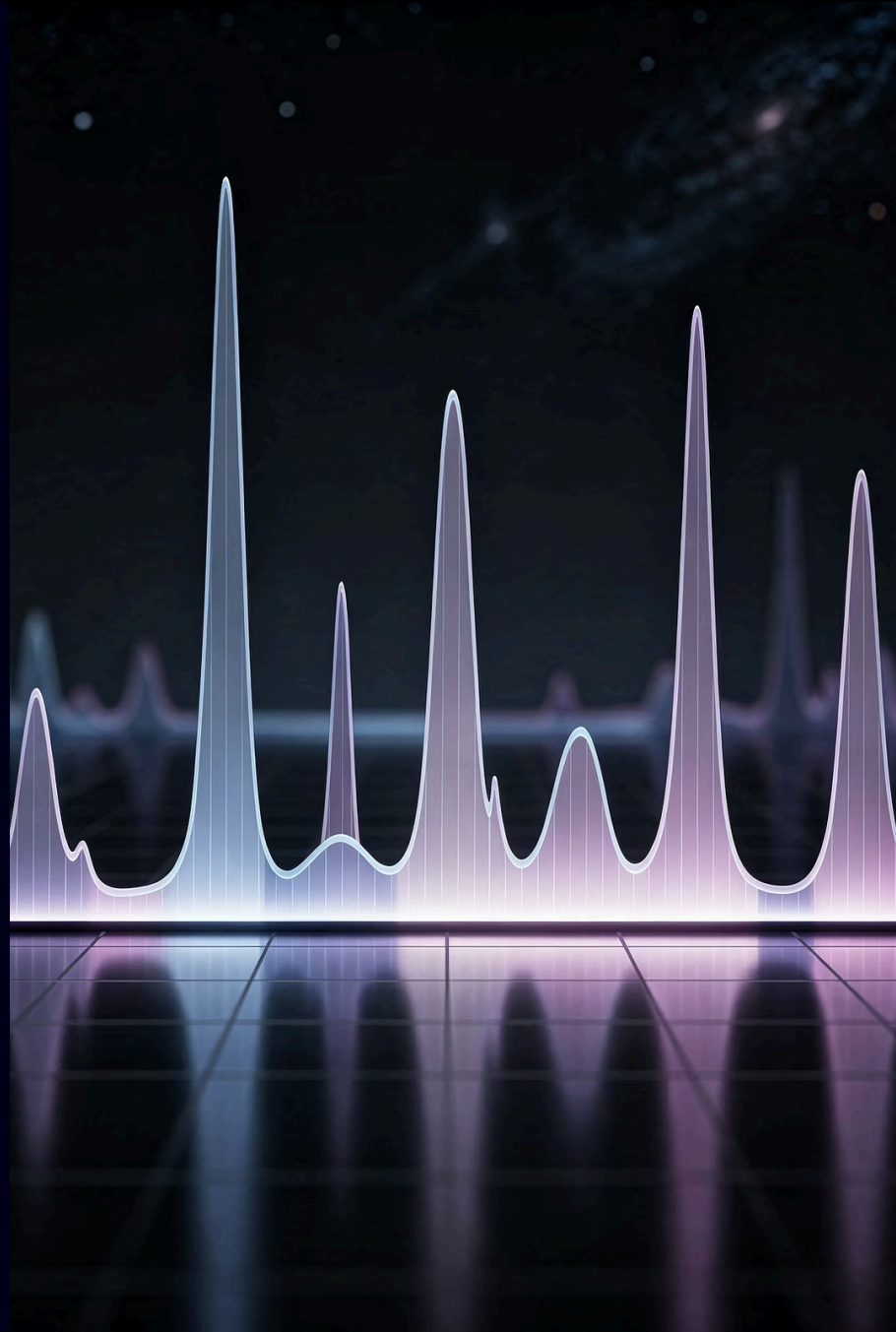
Seçim Kuralları

Hangi molekülün "konuşacağı" titreşim sırasındaki asimetriye göre belirlenmiştir; bu belirleme atmosferin ısı dengesini taşımaktadır

İzomeri

Aynı hammaddeden tamamen farklı özelliklerin ortaya çıkması, belirleyicinin tasarım olduğunu ispat etmektedir

FTIR ve İleri Teknolojiler

Maddenin bu gizli nizamını matematiksel araçlarla deşifre etmek mümkün kılınmıştır

> IR spektrometresinin ekranındaki o titreşen pikler, varlığın hamuruna karılmış olan nizamın ve sanatın birer şahididir.